

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(11) DE 3415033 A1

(51) Int. Cl. 3:

C 07 C 117/00

C 08 F 2/48

C 08 F 116/36

C 08 F 126/02

G 03 C 1/70

G 03 F 7/26

(21) Aktenzeichen: P 34 15 033.1

(22) Anmeldetag: 19. 4. 84

(23) Offenlegungstag: 11. 10. 84

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)

20.04.83 JP P69450-83 21.04.83 JP P70726-83

(72) Erfinder:

Koibuchi, Shigeru; Isobe, Asao, Hitachi, JP; Makino, Daisuke, Mito, JP

(71) Anmelder:

Hitachi Chemical Co., Ltd.; Hitachi, Ltd.,
Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Spies, J., Dipl.-Phys., Pat.-Anw.,
8000 München

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon, Verfahren zu seiner Herstellung und es enthaltende, photoempfindliche Masse.

Es wird 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon beschrieben, das eine sehr gute, photoempfindliche Verbindung ist und eine photoempfindliche Masse zusammen mit einem in wässriger, alkalischer Lösung löslichen Polymeren, das in der wässrigen, alkalischen Lösung durch photochemische Härzung mit 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon insolubilisiert werden kann, und gegebenenfalls zusammen mit einem organischen Lösungsmittel ergibt. Diese Masse zeigt eine sehr geringe Viskositätsänderung im Verlauf der Zeit.

DE 3415033 A1

415033 A1

3415033

19.04.84

KRAUS · WEISERT & PARTNER

PATENTANWÄLTE

UND ZUGELASSENE VERTRETER VOR DEM EUROPÄISCHEN PATENTAMT

DR. WALTER KRAUS DIPLOM-CHEMIKER · DR.-ING. DIPL.-ING. ANNEKÄTE WEISERT · DIPL.-PHYS. JOHANNES SPIES
IRMGAROSTRASSE 15 · D-8000 MÜNCHEN 71 · TELEFON 089/797077
TELEGRAMM KRAUSPATENT · TELEX 5-212156 kpstd · TELEFAX (089) 7918233

4426 AW/My

HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD., Tokyo, Japan
und

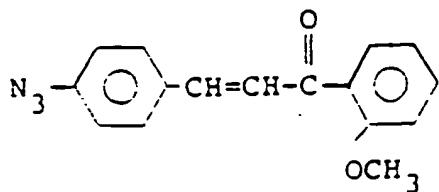
HITACHI, LTD., Tokyo, Japan

4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon, Verfahren zu seiner
Herstellung und es enthaltende, photoempfindliche Masse

Patentansprüche

(1.)

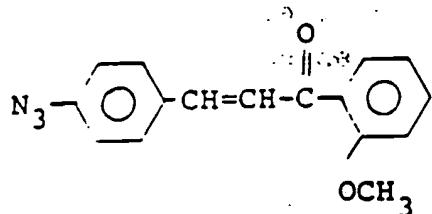
4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon der Formel



2

1 2. Verfahren zur Herstellung von 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon der Formel

5



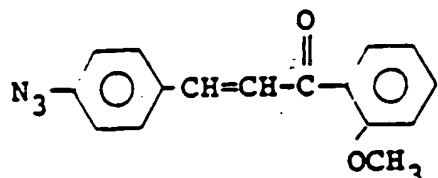
dadurch gekennzeichnet, daß man p-Azidobenzaldehyd mit

10 2-Methoxyacetophenon unter Verwendung einer alkalischen Verbindung als Katalysator umsetzt.

3. Photoempfindliche Masse, dadurch gekennzeichnet, daß sie

15 (a) 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon der Formel

20



und

25 (b) ein in wäßriger, alkalischer Lösung lösliches Polymeres, welches durch photochemisches Härten mit der Komponente (a) in wäßriger, alkalischer Lösung unlöslich gemacht werden kann, umfaßt.

4. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das in wäßriger, alkalischer Lösung lösliche Polymer ein Polymeres mit Hydroxylgruppen und/oder Carboxylgruppen und einem zahlen durchschnittlichen Molekulargewicht von 500 oder mehr ist.

3

1 5. Masse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß das in wäßriger, alkalischer Lösung lösliche Poly-
mère ein Novolakharz, ein Polyhydroxystyrolharz, ein
acrylisches Polymeres oder Copolymeres oder ein meth-
5 acrylisches Polymeres oder Copolymeres ist.

6. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß der Anteil der Komponente (a) 5 bis 100 Gew.%, be-
zogen auf das Gewicht der Komponente (b), beträgt.

10 7. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß sie zusätzlich ein organisches Lösungsmittel ent-
hält.

15 8. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,

20 9. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,

25 10. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,

30 11. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,

35 12. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,

1 Die Erfindung betrifft 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon, ein Verfahren zu seiner Herstellung und eine
5 photoempfindliche Masse, die es enthält und die in der photographischen Industrie, der Druckindustrie, der elektronischen Industrie, usw. verwendet werden kann. In der vorliegenden Erfindung wird der Ausdruck "Masse" synonym mit "Zusammensetzung" oder "Mittel" verwendet.

10 Es ist bekannt, daß Azidverbindungen als photoempfindliche Materialien verwendet werden können und daß als filmbildende Polymer Polymere, die in alkalischer Lösung löslich sind, eingesetzt werden können. Derartige Verbindungen werden in den JA-OSen 22082/70, 26048/69, 34902/78 und 4481/74 beschrieben. Werden photoempfindliche
15 Massen bei verschiedenen Zwecken in der photographischen Industrie, der Druck- oder Elektronik- und anderen Industrien verwendet, ist es erwünscht, daß die in den Massen verwendeten Azidverbindungen in dem zu verwendenden Lösungsmittel sehr löslich sind. Damit die Azidverbindungen in den Lösungsmitteln besser löslich sind, hat man verschiedene Verfahren angewandt. Beispielsweise wird eine photoempfindliche Masse, die 4'-Azidobenzal-4-methoxyacetophenon und ein Alkali-lösliches Polymeres enthält, in der obigen JA-OS 34902/78 beschrieben. Jedoch kann 4'-Azidobenzal-4-methoxyacetophenon nicht als ausreichend löslich in Lösungsmitteln angesehen werden, vermutlich wegen der als Substituent in der 4-Stellung vorhandenen Methoxygruppe.

30 Andererseits gibt es hinsichtlich der Qualität für photoempfindliche Massen auf dem Gebiet der Präzisionsinstrumente, wie auf elektronischem Gebiet, sehr strenge Vorschriften. Beispielsweise muß das Problem, daß sich die Viskosität der Masse im Verlauf der Zeit ändert, gelöst
35 werden, da Viskositätsänderungen bei der Erzeugern von Halbleitern oder dergl. Schwierigkeiten ergeben.

1 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde,
 eine Azidverbindung zur Verfügung zu stellen, die in
 einem Lösungsmittel sehr gut löslich ist und die als
 photoempfindliche Verbindung des Negativ-Typs wirkt

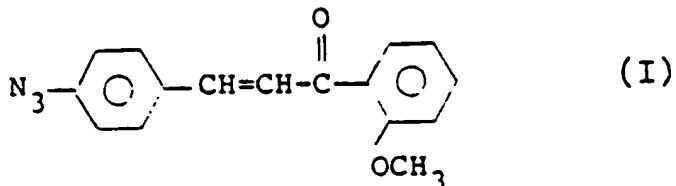
5 und zusammen mit einem photoempfindlichen Polymeren eine
 Masse ergibt, welche im Verlauf der Zeit nur eine sehr
 geringe Viskositätsänderung erleidet. Erfindungsgemäß
 soll weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer sol-
 chen Verbindung zur Verfügung gestellt werden.

10

Erfindungsgemäß soll eine photoempfindliche Masse zur Ver-
 fügung gestellt werden, welche eine photoempfindliche
 Verbindung enthält, die
 eine sehr verbesserte Löslichkeit in einem Lösungsmittel
 aufweist, und die ein Polymeres enthält, welches in
 15 wässriger, alkalischer Lösung löslich ist, aber in der
 alkalischen, wässrigen Lösung durch photochemische Härtung
 mit der photoempfindlichen Verbindung insolubilisiert
 bzw. unlöslich gemacht werden kann, wobei die photo-
 empfindliche Masse insbesondere im Verlauf der Zeit eine
 20 erhebliche Verbesserung bei ihrer Viskositätsänderung
 besitzen soll.

25

Gegenstand der Erfindung ist 4'-Azidobenzal-2-methoxy-
 acetophenon der Formel



30 und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

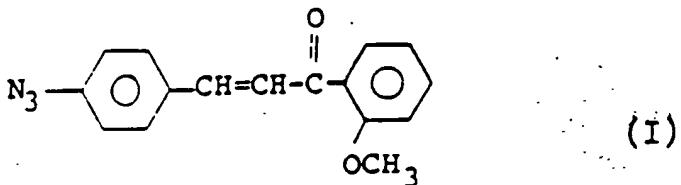
Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine photoempfind-
 liche Masse, welche

3415033

6

1 (a) 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon der
Formel

5



und

10 (b) ein in wäßriger, alkalischer Lösung lösliches Polymeres enthält, welches in der wäßrigen, alkalischen Lösung durch photochemische Härtung mit der Komponente (a) insolubilisiert werden kann.

In den beigefügten Zeichnungen wird die Erfindung näher erläutert; es zeigen:

15 Fig. 1 die molekularen Ionenpeaks in einem Massenspektrum der erfindungsgemäßen Azidverbindung;

Fig. 2 und 3 IR- und NMR-Spektren für die erfindungsgemäße Azidverbindung; und

20 Fig. 4 und 5 NMR-Spektren für zwei analoge Verbindungen.

4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon kann durch Umsetzung von p-Azidobenzaldehyd mit 2-Methoxyacetophenon in Anwesenheit einer alkalischen Verbindung als Katalysator hergestellt werden. Bevorzugt werden diese Reaktionsteilnehmer in fast äquimolaren Mengen verwendet. Geeignete, alkalische Verbindungen für den Katalysator sind die Hydroxide von Alkalimetallen, z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, usw.

30

Die obige Reaktion erfolgt in einem Lösungsmittel, das die alkalische Verbindung lösen kann. Beispiele von Lösungsmitteln sind Wasser und Alkohole, wie Methanol und Ethanol. Die Reaktionstemperatur liegt bevorzugt, obgleich sie nicht besonders beschränkt ist, im Bereich

35

3415033

7

1 von 0 bis 40°C wegen der Stabilität des Produktes und
der Reaktionsgeschwindigkeit.

Weiterhin wird die Synthese bevorzugt in gelbem Licht
5 durchgeführt, da 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon der
Formel (I) eine photoempfindliche Verbindung ist.

Das so hergestellte 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon
kann zur Herstellung einer photoempfindlichen Masse zu-
10 sammen mit einem in einer wäßrigen, alkalischen Lösung
löslichen Polymeren, das in einer wäßrigen, alkalischen
Lösung durch photochemische Härtung mit dieser Azidver-
bindung insolubilisiert wird, einem Lösungsmittel und
ähnlichen Zusatzstoffen verwendet werden.

15 Das in der wäßrigen, alkalischen Lösung lösliche Polymere
ist ein Hochpolymeres mit Hydroxylgruppen und/oder Carb-
oxylgruppen. Beispiele hierfür sind Novolakharze, Poly-
hydroxystyrolharze, Acryl- und Methacrylpolymer. Diese
20 können in Form von Homo- oder Co-Kondensaten oder Homo-
polymerisaten oder Copolymerisaten verwendet werden.
Diese können weiterhin allein oder als Gemische von ihnen
verwendet werden.

25 Diese Harze sind im Handel erhältlich. Beispielsweise
sind Beispiele für Novolakharze Phenolnovolakharz,
Cresolnovolakharz, Phenol-Cresolnovolakharz, usw.; Bei-
spiele für Polyhydroxystyrolharze sind Poly-(p-vinyl-
phenol) und bromiertes Poly-(p-vinylphenol), usw.;
30 Acryl- oder Methacrylpolymer sind z.B. ein Homopolymeres
von Acrylsäure oder Methacrylsäure, Copolymeren von
Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Acrylsäureestern oder
Methacrylsäureestern und Copolymeren von Acrylsäure oder
Methacrylsäure mit Styrol.

3410000

- 1 Das in einer wäßrigen, alkalischen Lösung lösliche Polymere sollte einen Film nach Entfernung des Lösungsmittels bilden und daher ein zahlenmäßigliches Molekulargewicht von vorzugsweise mindestens 500 und bevorzugter von 1000 oder mehr wegen der Wärmebeständigkeit der entstehenden, photoempfindlichen Masse aufweisen.

Dieses in wäßriger, alkalischer Lösung lösliche Polymere wird in einer alkalischen, wäßrigen Lösung durch photochemisches Härten, das gemäß einem an sich bekannten Verfahren unter Verwendung einer Quecksilberlampe oder einer ähnlichen Lichtquelle durchgeführt werden kann, insolubilisiert. Durch dieses Härten wird das in wäßriger, alkalischer Lösung lösliche Polymere darin unlöslich und somit damit entwickelbar.

Die Entwicklung erfolgt unter Verwendung beispielsweise einer wäßrigen Lösung von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Tetramethylammoniumhydroxid in einer Konzentration von bis zu 5 Gew.%.

Die erfindungsgemäße, photoempfindliche Masse kann weiterhin ein organisches Lösungsmittel enthalten. Die photoempfindliche Masse kann auf die Oberfläche eines Substrats, welches beispielsweise aus Silicium, Aluminium oder einem ähnlichen Material hergestellt worden ist, in Form einer in einem organischen Lösungsmittel gelösten Lösung aufgetragen werden. Als organisches Lösungsmittel kann man Ketone, z.B. Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon, etc.; Cellosolve, z.B. Methylcellosolve, Methylcellosolveacetat, Ethylcellosolveacetat, etc.; sowie Ester, z.B. Ethylacetat, Butylacetat, Isoamylacetat, usw., verwenden. Diese Lösungsmittel können allein oder als Gemisch eingesetzt werden.

3415033

9

- 1 Ein geeignetes Mischverhältnis von (a) 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon zu (b) dem in wäßriger, alkalischer Lösung löslichen Polymeren beträgt bevorzugt 5:100 bis 100:100 und mehr bevorzugt 10:100 bis 50:100 (ausgedrückt durch das Gewicht). Der Gehalt an organischem Lösungsmittel in der photoempfindlichen Masse beträgt bevorzugt 100 bis 2000 Gew.Teile/100 Gew.Teile der Komponenten (a) und (b).
- 5
- 10 Wenn eine photoempfindliche Masse, die eine bekannte, photoempfindliche Verbindung, z.B.-4'-Azidobenzal-3-methoxyacetophenon oder 4'-Azidobenzal-4-methoxyacetophenon, und das in wäßriger, alkalischer Lösung lösliche Polymere enthält, in Lösung bei 20°C stehengelassen wird, findet eine allmähliche Erhöhung in der Viskosität nach etwa 3 Monaten und eine Erhöhung von 10% oder mehr in der Viskosität nach 6 Monaten oder länger statt. Obgleich die genauen erlaubten Werte für die Erhöhung der Viskosität nicht klar sind, ist sie je geringer die
- 15
- 20 Erhöhung in der Viskosität ist, umso besser ist sie. Die erfundungsgemäße, photoempfindliche Masse zeigt eine wesentlich kleinere Änderung in der Viskosität im Verlauf der Zeit, verglichen mit bekannten Massen, die die oben erwähnte, photoempfindliche Verbindung und ein in wäßriger, alkalischer Lösung lösliches Polymeres enthalten.
- 25

Die erfundungsgemäße, photoempfindliche Masse kann weiterhin eine oder mehrere bekannte Hilfskomponenten in Abhängigkeit von ihrem Anwendungszweck enthalten. Solche zusätzlichen Hilfskomponenten sind beispielsweise ein thermischer Polymerisationsinhibitor für die Sicherstellung der Lagerungsstabilität, ein Inhibitor zur Verhinderung der Lichthofbildung, bedingt durch die Lichtreflexion von dem Substrat, ein Verbesserer für die Ad-

35

3415033

10

1 häsion, um die Adhäsion an das Substrat zu verbessern,
etc.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. In den
5 Beispielen sind alle Teile und Prozentgehalt, sofern
nicht anders angegeben, durch das Gewicht ausgedrückt.

Beispiel 1

Synthese von 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon

10 In einen 500-ml-Kolben gibt man 15 g 2-Methoxyacetophenon (hergestellt von Aldrich Co.; 99%ige Reinheit),
15 g p-Azidobenzaldehyd (hergestellt von Kanto Chemical Co., Ltd.), 50 g 10%ige wäßrige NaOH-Lösung und 50 g Methanol. Die Mischung wird 24 h unter Gelblicht bei
15 25°C gerührt. Nach Beendigung der Umsetzung werden die abgeschiedenen Kristalle filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert.

Das verwendete 2-Methoxyacetophenon besitzt eine Reinheit von 99% und enthält praktisch keine Isomeren, die sich in der Stellung des Methoxy-Substituenten unterscheiden. Es ist sicher, daß die Stellung des Methoxy-Substituenten in dem 2-Methoxyacetophenon während der Synthese in der wäßrigen, alkalischen Lösung sich nicht ändert.

25 Das so erhaltene 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon wird durch die folgenden Analysen identifiziert.

(A) Massenspektrometrie (200°C, 50 eV), m/e = 279.
30 In Fig. 1 ist ein Beispiel des Spektrums dargestellt.

(B) IR-Spektrometrie (KBr-Verfahren)
In Fig. 2 ist ein Beispiel des Spektrums dargestellt. Eine starke Absorption, bedingt durch die Azidogruppe (-N₃),
35 wird bei 2100 cm⁻¹ festgestellt.

3415033

11

1 (C) NMR-Spektrometrie ($^1\text{H-NMR}$)

Fig. 3 zeigt ein Beispiel des Spektrums. Zusätzlich sind die Spektren der 3-Methoxy- und 4-Methoxy-Isomeren in Fig. 4 bzw. 5 dargestellt.

5

Aus Fig. 3 werden $-\text{OCH}_3$ und  identifiziert, d.h.

die Anwesenheit der 2-Methoxygruppe wird durch Vergleich der Fig. 3 mit den Fig. 4 und 5, die Vergleichsbeispiele zeigen, sichergestellt. Das Spektrum zwischen 6,8 ppm und 8,1 ppm unterscheidet sich in Abhängigkeit von der Stellung des Methoxy-Substituenten.

(D) Kristallfarbe: gelb

15 (E) Maximale Absorption in dem UV-Spektrum: 330 nm (in Ethanol)

(F) Schmelzpunkt: 90°C.

Die Löslichkeit bei 15°C des in Beispiel 1 synthetisierten 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenons wird derjenigen der Isomeren verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Photoempfindliche Verbindung	Löslichkeit bei 15°C in		
	CH	ECA	IA
4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon	3	2,8	2,8
4'-Azidobenzal-4-methoxyacetophenon	1	1	1
4'-Azidobenzal-3-methoxyacetophenon	0,5	0,04	0,3

CH = Cyclohexanon

ECA = Ethylcellosolve-acetat

IA = Isoamylacetat

5415000

12

1 Die in Tabelle 1 dargestellten Löslichkeiten sind relative Werte, wenn die Löslichkeit von 4-Azidobenzal-4-methoxyacetophenon als 1 definiert wird.

5 B e i s p i e l 2

Eine photoempfindliche Masse wird durch Auflösen von 1 Teil 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon, synthetisiert in Beispiel 1, und 5 Teilen Poly-(p-vinylphenol) (hergestellt von Maruzen Oil Co., Ltd.) in 25 Teilen Cyclohexanon hergestellt. Die Masse wird 30 sec bei 3000 U/min auf einer Aluminiumplatte durch Spinnen aufgetragen und unter Bildung eines photoempfindlichen Überzugs mit einer Dicke von etwa $1/\mu\text{m}$ getrocknet.

15 Das so beschichtete Substrat wird 10 sec Licht mit einer Intensität von 10 mW/cm^2 (bestimmt auf einem Strahl mit einer Wellenlänge von 365 nm) unter Verwendung einer 250 W Quecksilberlampe unterworfen. Der belichtete Überzug wird in eine 1%ige wäßrige Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung 5 min bei 20°C eingetaucht, aber der Überzug löst sich nicht. Falls er dem Licht nicht ausgesetzt ist, löst sich der gleiche photoempfindliche Überzug innerhalb 1 bis 2 sec in der oben erwähnten Entwicklungslösung. Somit konnte bewiesen werden, daß die erhaltenen Masse als photoempfindliche Masse gut geeignet ist.

B e i s p i e l 3

Eine photoempfindliche Masse wird durch Auflösen von 1 Teil des in Beispiel 1 hergestellten 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenons und 4 Teilen eines Cresolnovolakharzes (PSF-2807, Handelsbezeichnung; hergestellt von Gun-ei Kagaku K.K.) in 25 Teilen Ethylcellosolveacetat hergestellt. Die Masse wird 30 sec bei 3000 U/min durch Spinnen auf ein Silikonplättchen aufgetragen und unter

3415033

13

1 Bildung eines $1\text{ }\mu\text{m}$ dicken, photoempfindlichen Überzugs getrocknet.

Der photoempfindliche Überzug wird 3 sec mit Licht durch eine Chrommaske unter Verwendung der gleichen Quecksilberlampe, wie sie in Beispiel 2 verwendet wurde, belichtet. Der Überzug wird dann mit einer 2%igen wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung zur Auflösung und Entfernung der nichtbelichteten Teile des Überzugs behandelt, und man erhält so ein Muster aus parallelen Linien mit jeweils einer Breite von $2\text{ }\mu\text{m}$ und einem Abstand von $2\text{ }\mu\text{m}$.

Beispiel 4

15 Eine photoempfindliche Masse wird durch Auflösen von 1 Teil des in Beispiel 1 synthetisierten 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenons und 4 Teilen eines 3:7 (molares Verhältnis) Methacrylsäure-Butylmethacrylat-Copolymeren in 40 Teilen Methylcellosolveacetat hergestellt.

20 Die Masse wird 30 sec bei 3000 U/min durch Spinnbeschichten auf ein Silikonplättchen aufgetragen und unter Bildung eines $1,5\text{ }\mu\text{m}$ dicken, photoempfindlichen Überzugs getrocknet.

25 Der photoempfindliche Überzug wird 5 sec Licht durch eine Chrommaske unter Verwendung der in Beispiel 2 eingesetzten Quecksilberlampe belichtet. Der Überzug wird dann mit einer 2%igen wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung zur Auflösung und Entfernung nichtbelichteter Teile des Überzugs behandelt. Man erhält so ein Muster aus parallelen Linien mit jeweils einer Breite von $1,5\text{ }\mu\text{m}$ und einem Abstand von $1,5\text{ }\mu\text{m}$.

3410000

14

1 Vergleichsbeispiel 1

Zum Vergleich werden die Viskositätsänderungen im Verlauf der Zeit für die photoempfindliche Masse von Beispiel 2 und für jene bestimmt, die hergestellt werden, indem man das Verfahren von Beispiel 2 wiederholt, jedoch jeweils zwei Isomere, die sich in der Methoxy-Stellung unterscheiden, anstelle des 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenons verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

10

Tabelle 2

<u>Photoempfindliche Verbindung</u>	<u>Viskositätsänderung nach einmonatiger Lagerung bei 40°C (%)</u>
4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon	5
4'-Azidobenzal-3-methoxyacetophenon	15
4'-Azidobenzal-4-methoxyacetophenon	10

Bedingungen für die Messung der Viskositätsänderung:
 Jede Probe wird 1 Monat bei 40°C in einem Behälter gelagert, der aus einem Material besteht, welches Strahlen mit einer Wellenlänge von 500nm oder weniger schneiden kann. Die gefundene Viskositätsänderung wurde mit der einer Probe verglichen, die 1 Monat bei 20°C in dem gleichen Behälter, wie oben, gelagert wurde.

25

Aus den Tabellen 1 und 2 geht hervor, daß das erfundungs-gemäß 4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenon in organischen Lösungsmitteln löslicher ist als bekannte Azidverbindungen des Negativ-Typs und eine photoempfindliche Masse ergibt, die die halbe oder weniger Viskositätsänderung im Verlauf der Zeit aufweist als die aus den bekannten Azidverbindungen hergestellten, photoempfindlichen Massen.

1000000000

Nummer:

34 15 033

Int. Cl.³:

C 07 C 117/00

Anmeldetag:

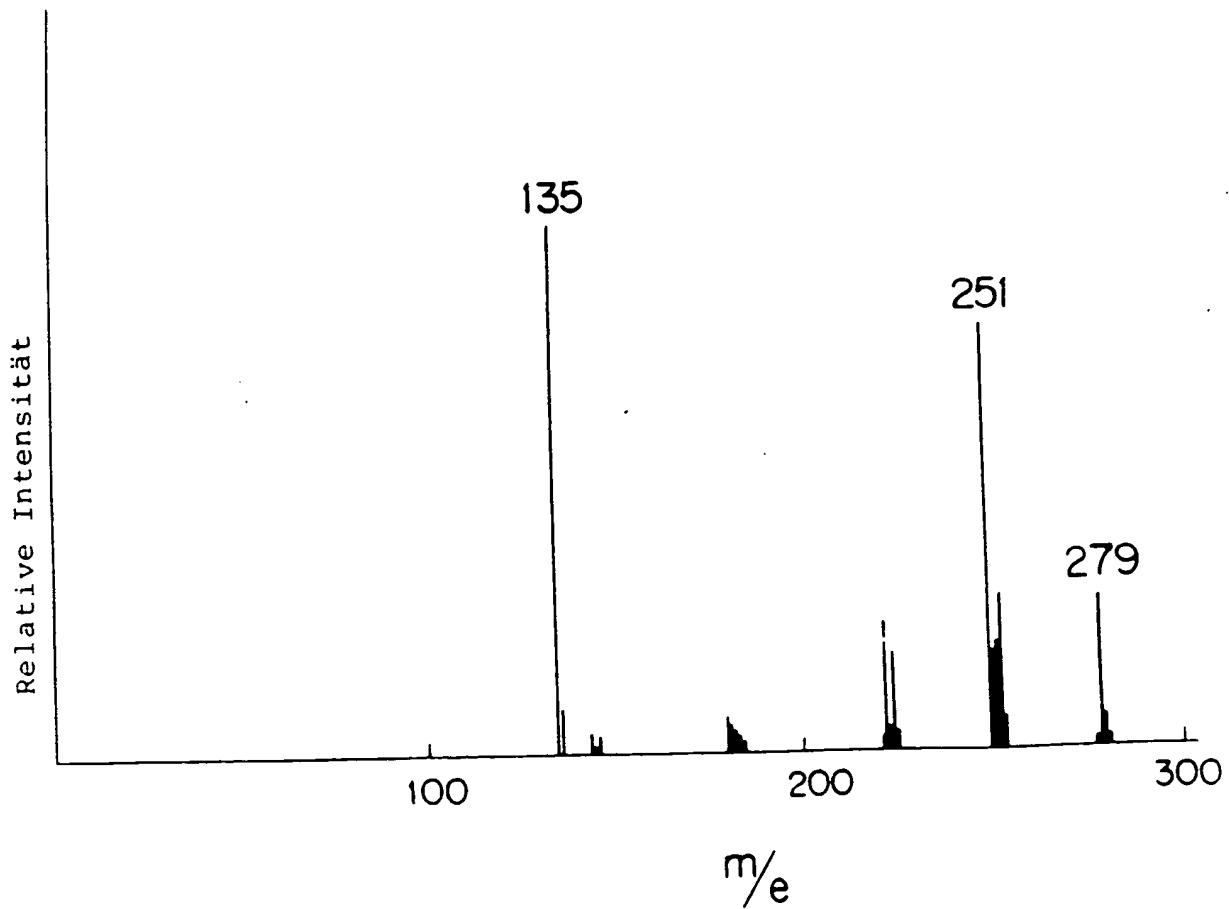
19. April 1984

Offenlegungstag:

11. Oktober 1984

19.

FIG. 1



3415033

.15.

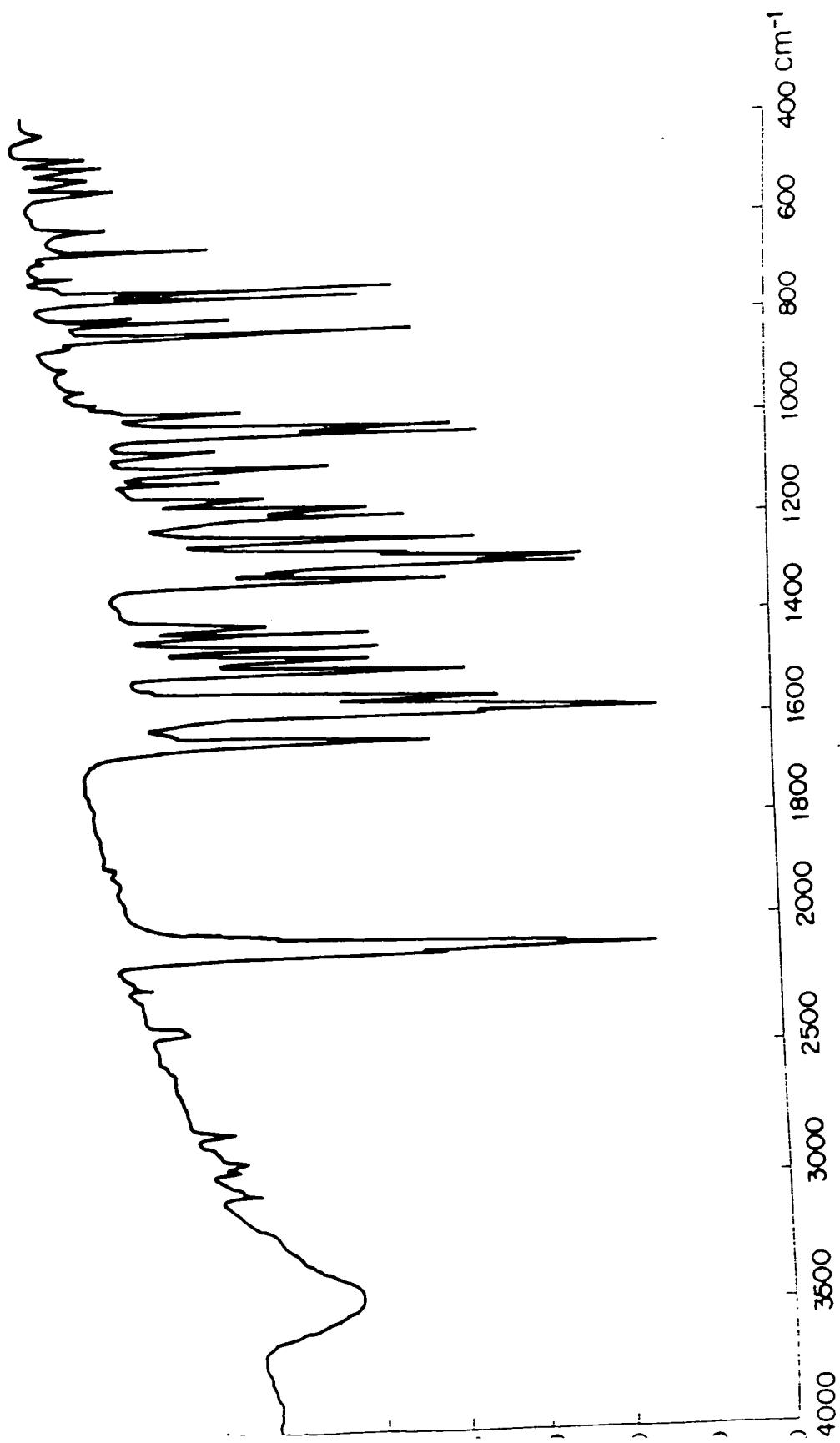
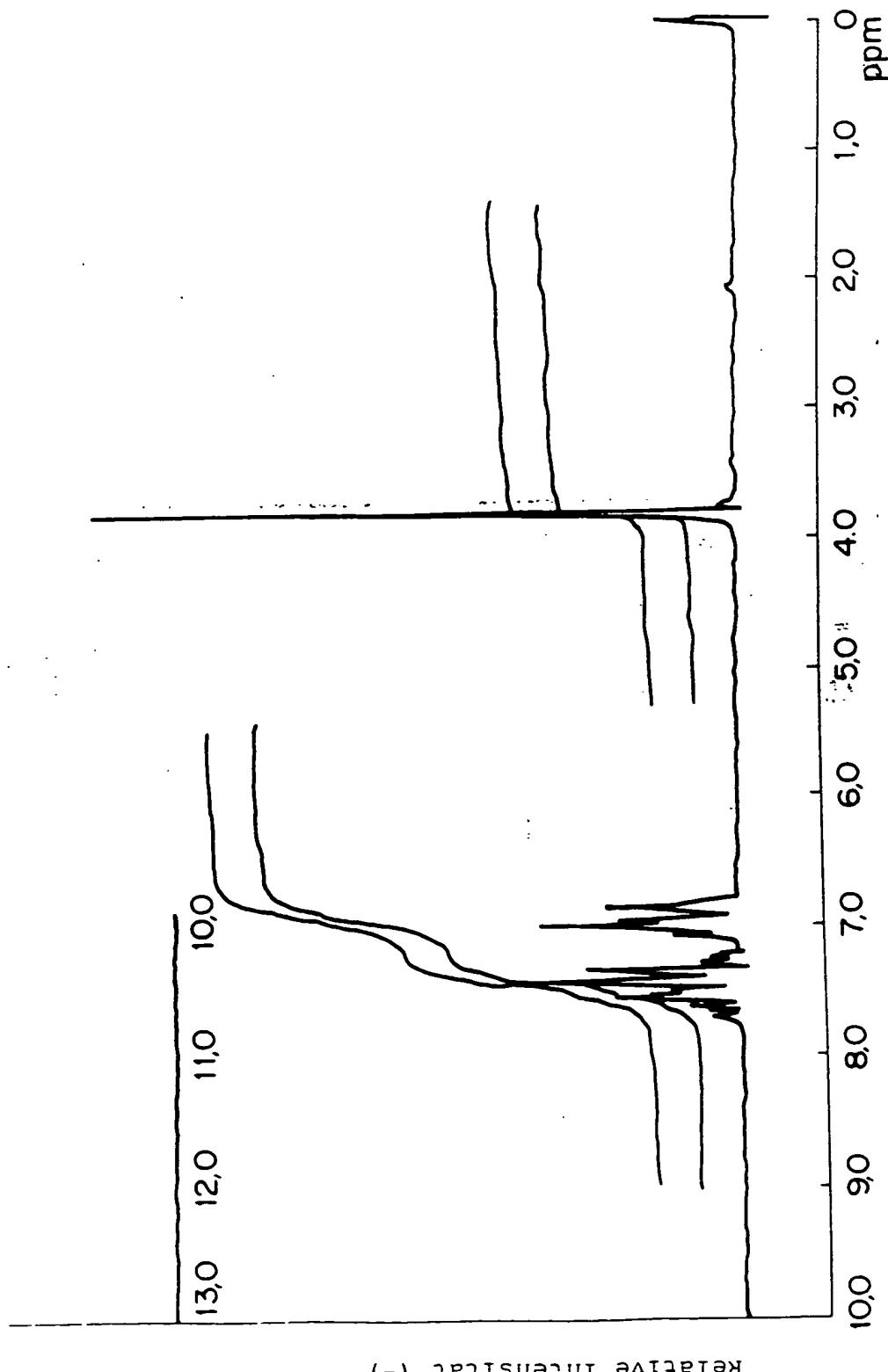


FIG. 2

3415033

16.

FIG. 3

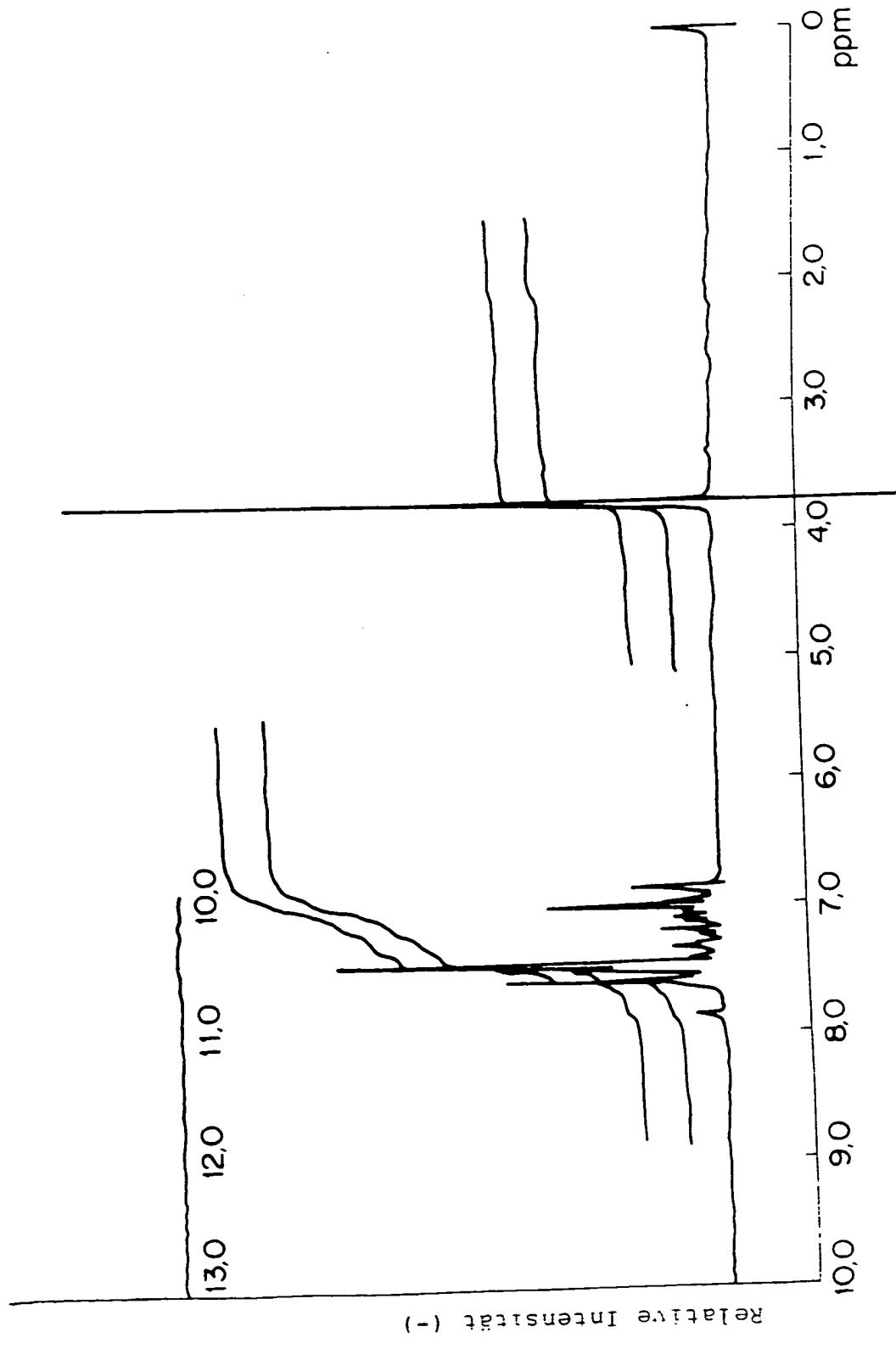


Relative Intensität (-)

3415033

17

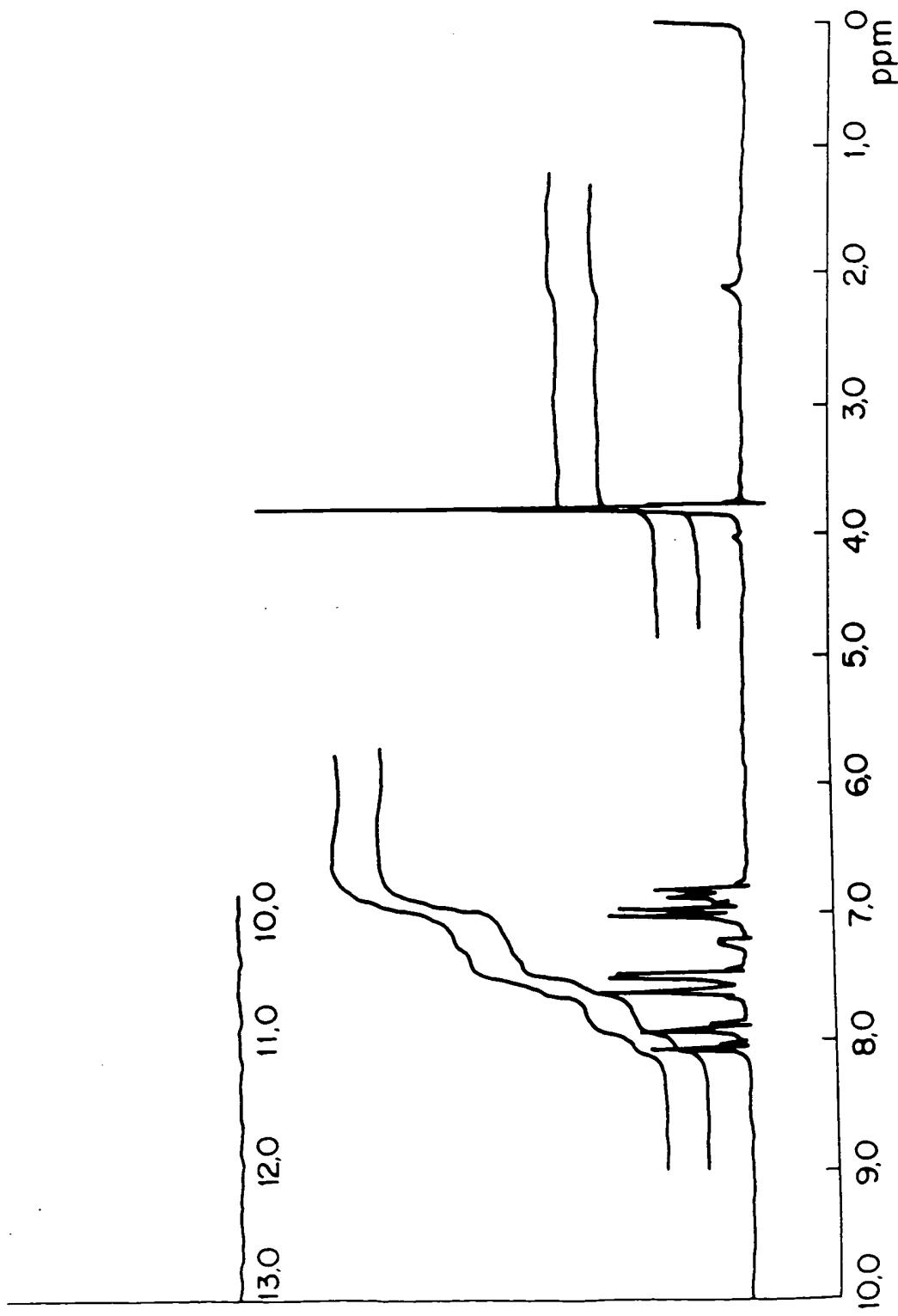
FIG. 4



3415033

- 18 -

FIG. 5



522-34

AU 171 4-410
 T 3415033
 OCT 1984

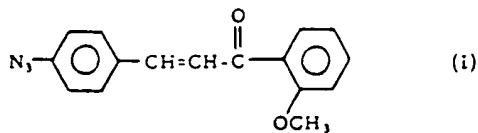
84-257886/42 A60 E14 G06 V04 (A89) HITA 21.04.83
 HITACHI LTD (HIT6) *DE 3415-033-A
 21.04.83-JP-070726 (11.10.84) C03c-01/70 C03f-L /26 C07c-117
 C08f-02/48 C08f-116/36 C08f-126/02

New 4'-azido-benzal-2-methoxy-acetophenone - used for photocure of polymer in photographic, printing or electronics industry

C84-109012 Full Patentees: Hitachi Chemical Co.Ltd.;
 Hitachi Ltd.

CLAIMED AS NEW

4'-Azidobenzal-2-methoxyacetophenone of formula (I)

USE/ADVANTAGE

(I) is used as photosensitive compsns. useful in the photographic, printing and electronics industries, causing photocure of polymers soluble in aq. alkaline solns. It is much more soluble than the corresp. 4-methoxy cpd.

A(8-C9, 8-D3, 12-E7, 12-L2B, 12-W7C) E(10-A6; G(5-A, 5-D5, 6-D6, 6-F3D) N(1-A1)) 185

PRODUCTION

(I) is prep'd. by reacting p-azidobenzaldehyde (II) with 2-methoxyacetophenone (III), using an alkaline catalyst (e.g. NaOH or KOH).

The reaction can be carried out in a solvent (water or alcohols, e.g. MeOH and EtOH) in which the alkaline cpd. is soluble and the reaction temp. pref. is in the 0-40°C range.

PREFERRED COMPOSITION

The photosensitive compsn. contains (I) and a polymer, which is soluble in aq. alkaline soln. but becomes insol. as a result of photocure w/ (I).

The polymer contains OH and/or COOH gps. and has an Mn of 500 or more.

Suitable polymers include novolak and polyhydroxy-styrene resins and (meth)acrylic (co)polymers. (I) is used in an amt. of 5-100 wt.% w.r.t. the polymer.

The compsn. may also contain an organic solvent.

EXAMPLE

A mixt. of 15g. (III) (99% pure), 15g. (II), 50g. 10% ac. NaOH soln. and 50g. MeOH was stirred for 24 h under

DE 3415033-A

© 1984 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
 128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
 US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101
Unauthorised copying of this abstract not permitted.

yellow light at 25°C. The crystals formed were filtered, washed with water, dried and recrystallised from EtOH. The (I) obtd. was 93% pure and practically free from isomers with the methoxy substit. in other positions.

(I) was obtd. in the form of yellow crystals with a max. absorption in the UV spectrum at 330 nm (in EtOH) and m.pt. of 90°C.

The relative solubility at 15°C of (A) (I), (B) the 4-methoxy or (C) the 3-methoxy isomer in cyclohexanone was (A) 3, (B) 1, (C) 0.5; in 'Ethylcellosolve acetate' (RTM) (A) 2.8, (B) 1, (C) 0.54; and in isoamyl acetate (A) 2.8, (B) 1, (C) 0.3.(20pp016WADwgNo0/0).

DE3415033-A

© 1984 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101
Unauthorised copying of this abstract not permitted.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.